UEBER DIE DREI ISOMEREN

TRITOLYLSTIBINE

UND EINIGE DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VORGELEGT

VON

ULRICH GENZKEN

AUS NEUSTRELITZ.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1886.

Vorstehende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt.

Möge es mir gestattet sein, Hrn. Prof. Dr. A. Michaelis, meinem hochverehrten Lehrer, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für das mir stets bewiesene Wohlwollen und das an dem Fortgang meiner Arbeit genommene Interesse.

Auch fühle ich mich Hrn. Prof. Dr. A. Arzruni für die mehrfach ausgeführten Krystallmessungen zu grossem Dank verpflichtet.

Freiberg i. Sachsen, im October 1886.

Ulrich Genzken.

I.

Einleitung.

Im Jahre 1849 wies Frankland[1]) auf die nahe Verwandtschaft des von ihm dargestellten Zinkmethyls und Zinkäthyls mit dem durch die klassischen Arbeiten von Bunsen so bekannt gewordenen Kakodyl hin und machte gleichzeitig darauf aufmerksam, dass sich voraussichtlich auch das Antimon mit Kohlenstoff und Wasserstoff würde vereinigen lassen, und somit die Darstellbarbeit von Verbindungen wie $(CH_3)_x Sb$, $(C_2H_5)_x Sb$, $(C_3H_7)_x Sb$, $(C_6H_5)_x Sb$ etc. sehr wahrscheinlich sei.

In der That gelang es auch C. Löwig und E. Schweizer[2]) in Zürich schon im darauffolgenden Jahre, die erste organische Antimonverbindung, das Stibäthyl, wie es von ihnen genannt wurde, darzustellen, und zwar durch Einwirkung von Antimonkalium auf Jodäthyl.

Das Antimonkalium war durch heftiges Glühen eines innigen Gemenges von rohem Weinstein mit Antimon im hessischen Tiegel erhalten worden und bildete einen vollkommen krystallisirten, stark metallglänzenden Regulus, der das Wasser sehr energisch zersetzte.

Da das feingeriebene Antimonkalium mit Jodäthyl zusammengebracht zu heftig, bisweilen unter Feuererscheinung reagirte, so wurde dasselbe mit feinem Quarzsand verrieben, und diese Mischung in einem kleinen Kolben mit soviel Jodäthyl versetzt, dass das Antimonkalium eben durchfeuchtet war. Nachdem die Reaction beendet, was gewöhn-

[1]) Ann. Ch. Ph. 71, 215. [2]) Ann. Ch. Ph. 75, 315.

lich schon nach einigen Minuten der Fall war, wurde das Product mittelst eines complicirten Apparates im trockenen Kohlensäurestrom einer Destillation unterworfen.

C. Löwig und E. Schweizer beschrieben das so gewonnene Stibäthyl als eine wasserklare, sehr bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, die sich an der Luft entzündet und im Kohlensäurestrom bei 158,5° siedet.

Sie stellten dann verschiedene Derivate des sich in hohem Grade reactionsfähig erweisenden Körpers dar, so das Chlorid, Bromid, Jodid, Oxyd, ferner mehrere Salze des letzteren mit Schwefelsäure, Salpetersäure etc.

Im Anschluss an diese Arbeit veröffentlichte H. Landolt[1]) im Jahre 1851 seine Untersuchungen über das Stibmethyl, einem, namentlich in Hinsicht seiner physikalischen Eigenschaften, dem Stibäthyl sehr ähnlichen Körper, dessen Darstellung nach der Löwig-Schweizer'schen Methode auf analoge Weise gelungen war.

Beim Studium der Abkömmlinge dieses Stibmethyls gelangte Landolt, indem er Jodmethyl auf Stibmethyl einwirken liess, zu einer Verbindung von der Formel $(CH_3)_4SbJ$[2]).

Dieser Körper wurde nun für ihn der Ausgangspunkt zur Darstellung einer Reihe von Verbindungen, welche ein besonderes Interesse dadurch hervorriefen, dass sie sich alle als den Ammoniumverbindungen vollkommen analog zusammengesetzt erwiesen; alle enthielten als gemeinsames Radical die Atomgruppe $(CH_3)_4Sb$, welcher Landolt den Namen Stibmethylium beilegte.

Zwar war schon von C. Löwig und E. Schweizer, gelegentlich der Darstellung von Stibäthyl, auch die Bildung eines Stibäthyliumjodids beobachtet worden, doch hatten diese Forscher aus Mangel an Substanz von einem näheren Studium desselben abstehen müssen.

R. Löwig[3]) stellte später weitere Untersuchungen in dieser Richtung an und erhielt eine den Derivaten des

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 78, 91, ferner J. f. pr. Ch. 84, 328.
[2]) Ann. Ch. Ph. 78, 91 und 84, 44. [3]) Ann. Ch. Ph. 97, 322.

Methyliums ganz correspondirende Reihe von Stibäthyliumverbindungen.

Eine weitere Bereicherung erfuhr die Reihe der organischen Antimonverbindungen durch die Arbeiten von F. Berlé, 1855.[1]) Derselbe gelangte nämlich durch Einwirkung von Antimonkalium auf Jodamyl zu einem Stibtriamyl und durch Destillation dieses Körpers zu einem Stibbiamyl. Von beiden stellte er eine Menge von Derivaten dar und zeigte, indem er das Stibmethyl und -äthyl in Parallele mit dem Stibamyl stellte, dass letzteres in seinen Eigenschaften den ersteren zwar noch sehr ähnlich sei, aber auch schon nicht zu verkennende Unterschiede aufweise. Beispielsweise zeige das Stibamyl die charakteristische Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit an der Luft nicht mehr; ferner zersetze es sich bei der Destillation, während Stibmethyl und -äthyl sich unverändert destilliren liessen; mit Jodamyl gäbe es unter keiner Bedingung Stibamyliumjodid etc., sodass man sagen könne, eine organische Antimonverbindung zeige um so weniger entschiedene Verbindungscharaktere, je höher die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Verbindung steige.

Auch andere Bildungs- und Darstellungsweisen der Stibine wurden in den folgenden Jahren entdeckt.

So lehrte A. W. Hofmann 1859[2]) das Stibäthyl auch durch Behandeln des Zinkäthyls mit Antimonchlorür darzustellen, und Bucton[3]) kam zum Stibmethyl, resp. -äthyl, indem er Antimonchlorür auf 3 Moleküle Quecksilbermethyl resp. -äthyl einwirken liess.

Durch Destillation von Zinkmethyl mit Antimontrimethyljodid gelang es letzterem Chemiker sogar alle 5 Valenzen des Antimons durch Methylgruppen zu sättigen, also die Verbindung $(CH_3)_5$ Sb zu erhalten.[4])

Während man somit verschiedentliche Alkylverbindungen des Antimons schon längere Zeit kannte, waren analoge

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. 65, 385. [2]) Ann. Ch. Ph. 103, 357.
[3]) Jahresberichte d. Ch. 1863, 470.
[4]) Jahresberichte d. Ch. 1860, 375.

Verbindungen dieses Metalles mit Radicalen der aromatischen Reihe noch bis vor Kurzem nicht dargestellt.

Erst in neuerer Zeit gelang es A. Michaelis, ein ebenso einfaches wie bequemes Verfahren zur Darstellung dieser Klasse von Stibinen zu finden.

A. Michaelis und A. Reese[1]) hatten, gelegentlich der Darstellung von Triphenylphosphin, nach der Gleichmann'schen Methode[2]):

$$C_6H_5PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = 2NaBr + 2NaCl + (C_6H_5)_3P$$

beobachtet, dass man das theuere Phenylphosphorchlorür mit gutem Erfolge einfach durch Phosphorchlorür ersetzen könne:

$$PCl_3 + 3C_6H_5Br + 6Na = 3NaBr + 3NaCl + (C_6H_5)_3P.$$

Es lag darnach nahe anzunehmen, dass sich nach dieser Methode auf analoge Weise auch das Triphenylstibin würde darstellen lassen.

In der That erhielten auch A. Michaelis und A. Reese[3]), indem sie auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von 1 Mol. Antimonchlorür und 3 Moleküle Brombenzol metallisches Natrium einwirken liessen, fast glatt, entsprechend der Formel:

$$SbCl_3 + 3C_6H_5Br + 6Na = 3NaBr + 3NaCl + (C_6H_5)_3Sb$$

Triphenylstibin in reichlicher Menge. Auch Triphenylarsin wurde von denselben auf analoge Weise dargestellt.[4])

Das Triphenylstibin erwies sich als ein fester, bei 48° schmelzender, aus Aether in fast farb- und geruchlosen Blättchen krystallisirender Körper, der sich mit den Halogenen zu schön krystallisirenden Additionsproducten vereinigte.

Eine Isolirung der homologen Tritolylstibine war bisher noch nicht erfolgt. Zwar hatte schon A. Reese[5]) die Einwirkung von Natrium auf ein durch Benzol verdünntes Ge-

---

[1]) Berl. Ber. 15, 1610. [2]) Berl. Ber. 15, 802.
[3]) Berl. Ber. 15, 2876. [4]) Berl. Ber. 15, 2876.
[5]) Inauguraldissertation. Freiburg 1885.

misch von Bromtoluol und Antimonchlorür untersucht, auf diese Weise aber, da als Bromtoluol das durch Bromiren von Toluol erhaltene Gemisch von p- und o-Bromtoluol angewandt wurde, nur ein Gemenge verschiedener Stibine erhalten, welches harzartigen Charakter besass.

Gerade die Tritolylstibine aber boten ihrer Isomerieverhältnisse wegen ein besonderes Interesse. Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. A. Michaelis habe ich daher diese Verbindungen näher studirt und werde in den folgenden Blättern eine Darstellung meiner Untersuchungen geben.

II.

Darstellung des p-Monobromtoluols.

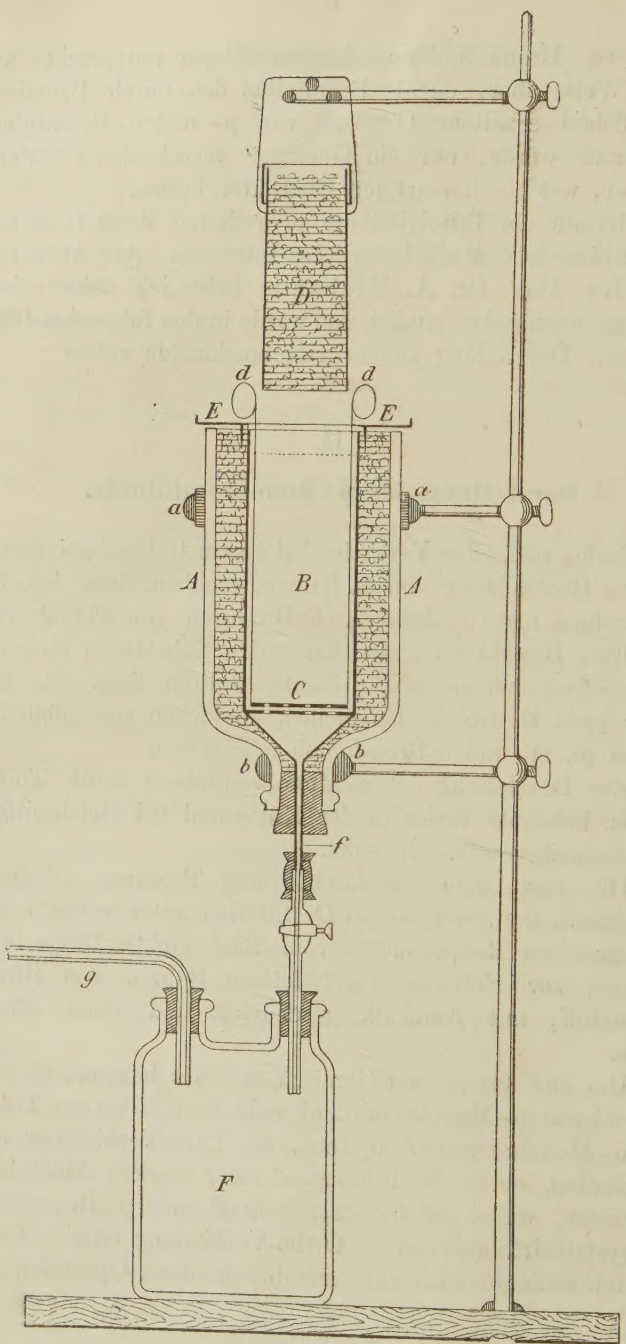
Einige vorläufige Versuche hatten, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von A. Reese, ergeben, dass sich, bei Anwendung eines einfach durch Bromiren von Toluol dargestellten Bromtoluols, nur harzartige Substanzen bildeten, aus welchen sich nichts Bestimmtes isoliren liess. Es war daher mein Bestreben, bei meinen Versuchen von möglichst reinem p-, m- und o-Bromtoluol auszugehen.

Zur Darstellung des p-Monobromtoluols wurde Toluol auf die bekannte Weise in der Kälte und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod bromirt.

Die nach dem Auswaschen und Trocknen erhaltene Flüssigkeit, der fractionirten Destillation unterworfen, ergab 2500 gr eines Rohproductes vom Siedepunkte 180°—186°, welches, zur Entfernung der letzten Spuren von Bromwasserstoff, mit Aetzkalk geschüttelt und dann filtrirt wurde.

Um nun aus diesem Gemisch, welches bekanntlich vorwiegend aus p-Monobromtoluol und zum kleineren Theile aus o-Monobromtoluol besteht, die Para-Verbindung rein zu erhalten, wurde die Flüssigkeit einer starken Abkühlung ausgesetzt, wobei das bei 28,5° schmelzende p-Bromtoluol auskrystallisirt, während die Ortho-Verbindung flüssig bleibt.

Ich bediente mich zur Ausführung dieser Operation des



1/5 natürl. Grösse.

beistehend skizzirten kleinen Apparates, der sich in der Folge gut bewährte, und den ich deshalb etwas näher beschreiben will.

A ist eine Glasflasche mit abgesprengtem Boden von 25 cm Höhe und 13 cm Durchmesser. Der Hals dieser Flasche ist mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen, durch welchen die kleine Bleiröhre *f* führt, die durch einen konischen Ansatz mit dem Zinkblechcylinder *B* verbunden ist.

An letzterem, der einen Durchmesser von 7,5 cm hat, lässt sich oben ein Blechring *E* wagerecht befestigen, so dass er noch etwas über den Rand des Glasgefässes *A* hinausragt. Der Boden des Cylinders, der sich gleich über dem konischen Ansatz befindet, ist siebartig durchlöchert.

Vermittelst der beiden Drahthandhaben *d d* lässt sich ferner in diesem Cylinder der ebenfalls durchlöcherte Blechboden *C* bequem bewegen. *D* ist eine wasserdichte Büchse von Zinkblech, 7 cm im Durchmesser, 15 cm hoch, oben mit einer Handhabe und gut schliessendem Deckel versehen.

Die erwähnte Bleiröhre *f* steht weiter durch einen Glashahn mit dem einen Tubulus der Woulf'schen Flasche *F* in Verbindung, während aus dem andern Tubulus die gebogene Röhre *g* hervorragt, die mit einer Luftpumpe oder einem starken Aspirator zu verbinden ist.

Gehalten wird der ganze obere Apparat durch zwei Stativklemmen, die bei *a* und *b* das Glasgefäss umfassen. Die Operation des Ausfrierens wurde auf folgende Weise vorgenommen:

Zunächst wurde der Raum zwischen *A* und *B* mit einer aus kleinen Eisstückchen und Kochsalz hergestellten Kältemischung, welche eine Abkühlung bis zu — 15° leicht ermöglicht, bis oben hinan gefüllt. Dann wurde der Blechring *E* angebracht, das Blechstück *C* bis auf den Boden des Cylinders *B* hinabgelassen, und nun, nach Schliessung des Hahnes bei *f*, der Cylinder bis zu $^3/_4$ etwa mit dem Gemisch der beiden Bromtoluole gefüllt. Hierauf wurde die ebenfalls mit Kältemischung beschickte und verschlossene Blechdose *D* soweit in den Apparat eingelassen, dass sie eben in die Flüssigkeit eintauchte, und nun das Ganze eine halbe

Stunde lang in einem möglichst kalten Raume sich selbst überlassen.

Nach Verlauf dieser Zeit war die Flüssigkeit durch Auskrystallisiren der grössten Menge des p-Monobromtoluols zu einer breiartigen Masse erstarrt. Es wurde jetzt der Glashahn geöffnet und die Masse zuerst gelinde, dann kräftiger mit dem Cylinder *D* zusammengepresst, unter gleichzeitiger Evacuirung bei *g*. Nachdem das Auskrystallisirte auf solche Weise kräftig abgesogen, entfernte man den Cylinder *D* und konnte nun die ganze compacte Masse mittelst der Handhaben *dd* auf dem Bleche *C* herausziehen.

Der Blechring *G* verhinderte hierbei, dass etwa Abbröckelndes in die Kältemischung fiel.

Um das so gewonnene p-Bromtoluol von den letzten Spuren etwa noch vorhandener Ortho-Verbindung zu befreien, wurde es, zwischen mehreren Lagen Fliesspapier verpackt, mit einer Handpresse nochmals kräftig abgepresst, was man jetzt, ohne erheblichen Verlust zu erleiden, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur vornehmen konnte.

Aus den angewandten 2500 gr Gemisch wurden auf diese Weise durch dreimal wiederholtes Ausfrieren 800 gr festes Product gewonnen, welches geschmolzen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde. Es resultirten circa 700 gr eines Destillates, welches constant bei 184°—185° — uncorr. — siedete, beim Erkalten vollständig erstarrte und sich als reines p-Monobromtoluol erwies.

III.

p-Tritolylstibin und Derivate.

Gemäss der Reactionsgleichung

$$3\,(C_6H_4BrCH_3) + SbBr_3 + 6\,Na = (C_6H_4CH_3)_3\,Sb + 6\,NaBr$$

wurden zur Darstellung des p-Tritolylstibins in einem Kolben ein Molekül Antimonbromür (36 gr) und drei Moleküle p-Bromtoluol (51 gr) in dem 4 fachen Volum wasserfreien Benzols gelöst, und 50 gr Natrium, etwa das Dreifache der

berechneten Menge, eingetragen. Das Natrium war sorgfältig von der Kruste befreit und in feine Scheiben zerschnitten worden.

Schon nach kurzer Zeit begann die Reaction von selbst. Unter Schwärzung des Natriums trübte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Bromnatrium und würde sich zum Sieden erhitzt haben, wenn der Kolben nicht durch Einstellen in Wasser gut gekühlt worden wäre.

Nach Verlauf von 2—3 Tagen war die Einwirkung beendet. Es wurde die Flüssigkeit von dem stark angegriffenen Natrium abfiltrirt, und der Rückstand mehrmals mit Benzol ausgezogen. Das Filtrat wurde dann aus dem Wasserbade destillirt, und die zurückgebliebene röthlich-gelbe Flüssigkeit mit wenig Benzol in eine Schale gespült, in der sie beim Erkalten zu einer nur wenig gefärbten Krystallmasse erstarrte.

Die Rohausbeute betrug 25 gr, also ungefähr 63 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, zeigten die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 127°—128°.

Die trockene Verbindung wurde mit chromsaurem Blei verbrannt. Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz in einem Schiffchen mit feinkörnigem Natronkalk und Aetzkalk überdeckt und in eine etwa 11 mm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glas geschoben. Sowohl vor wie hinter der Substanz befand sich eine etwa 8 cm lange Schicht gekörnten Aetzkalkes und zwar ohne aufgeklopften Kanal. Die Röhre wurde dann ganz allmählich, von den beiden Enden nach der Mitte zu vorschreitend, erhitzt, und gleichzeitig, zuerst ein langsamer Luftstrom, später ein Sauerstoffstrom so durchgeleitet, dass die Verbindung ohne Entzündung und sichtbare Zersetzung verbrannte. Das Antimon wurde aus der salzsauren Lösung des Röhreninhaltes durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit rauchender Salpetersäure oxydirt und als antimonsaures Antimonoxyd gewogen.

I. 0,2304 gr Subst. gaben 0,1125 gr H_2O u. 0,5394 gr CO_2.

II. 0,2315 gr Subst. gaben 0,1158 gr H_2O u. 0,5443 gr CO_2.
III. 0,1696 gr „ „ 0,0955 gr Sb_2S_3 u. 0,0605 gr Sb_2O_4.

Berechnet für $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb$[1])		Gefunden I.	II.	III.
C_{21} = 251,37	= 64,13%	64,18%	64,09%	—
H_{21} = 21,00	= 5,36%	5,41%	5,55%	—
Sb = 119,60	= 30,51%	—	—	30,28%
391,97	100,00.			

Das p-Tritolylstibin bildet grosse, wasserhelle, vollkommen durchsichtige, stark glänzende und stark lichtbrechende Krystalle, über welche Hr. Prof. Dr. A. Arzruni die Güte hatte, mir Folgendes mitzutheilen:

„Die Krystalle gehören zur rhomboëdrischen Abtheilung des hexagonalen Systems. Einzige auftretende Form: ein Rhomboëder, dessen Winkel an den Polkanten

$$10\bar{1}1 . \bar{1}101 = 98^\circ 50' 20''$$

und an den Mittelkanten

$$10\bar{1}1 . 01\bar{1}\bar{1} = 81^\circ 9' 40''$$

misst.

Als Axenverhältniss ergiebt sich hieraus a : c = 1,5807.

Die Krystalle zeigen eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach demselben Rhomboëder. In einer senkrecht zur Hauptaxe, also parallel zur Fläche 0001, geschliffenen Platte, sieht man eine deutlich einaxige, wenn auch stark dislocirte Interferenzfigur mit negativem Charakter der Doppelbrechung.“

Das specifische Gewicht der Verbindung wurde mittelst eines Pyknometers auf die bekannte Art bestimmt. Alle Wägungen derselben Bestimmung wurden bei gleicher Temperatur ausgeführt.

Bestimmung I ergab 1,3533 bei 15,8° C.
„ II „ 1,3563 „ 15,2° C.

[1]) Allen Berechnungen liegen die von Loth. Meyer und K. Seubert neu berechneten Atomgewichte zu Grunde.

Das spec. Gewicht beträgt also im Mittel, gegen Wasser der grössten Dichte, (+ 4° C.), = 1.35448.

Das p-Tritolylstibin löst sich in Chloroform sehr leicht, weniger leicht in Benzol und Aether, schwierig in Alkohol und Petroleumäther. Concentrirte Schwefelsäure, sowie rauchende Salpetersäure lösen es allmählich auf, von concentrirter Salzsäure wird es nicht angegriffen.

Bringt man eine Lösung des p-Tritolylstibins in Aether oder Petroleumäther mit den Halogenen zusammen, so scheiden sich, indem das dreiwerthige Antimon in das fünfwerthige übergeht, sogleich die betreffenden Additionsproducte aus, die meist sehr schön krystallisiren. So wird das

p-Tritolylstibinchlorid $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:Cl_2$

als weisses Pulver gefällt, wenn man Chlor auf eine Lösung des Stibins in Petroleumäther leitet. Die Verbindung krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in grossen glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 156°—157° — uncorr.

In Chloroform und Benzol ist das Chlorid zerfliesslich leicht löslich, leicht in Aether, schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Petroleumäther.

0,5893 gr Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht 0,3710 gr Ag Cl.

Berechnet für $(C_6H_4CH_3)_3SbCl_2$	Gefunden
$Cl = 15{,}29\%$	$15{,}57\%$.

p-Tritolylstibinbromid $(C_6H_4.CH_3)_3SbBr_2$

erhält man am leichtesten, indem zu einer ätherischen Bromlösung eine ätherische Lösung des Stibins allmählich zugesetzt wird. Das Brom wird sofort lebhaft aufgenommen, und nach kurzer Zeit bildet sich ein schwerer weisser Niederschlag, der aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in kleinen glänzenden Krystallen auskrystallisirt.

Der Schmelzpunkt des reinen Bromides liegt bei 233° bis 234°. Es ist in Benzol und Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Aether, Alkohol, sowie in Petroleumäther.

0,5107 gr Subst. gaben 0,3468 gr Ag Br.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4CH_3)_3\,Sb:Br_2$	
$Br = 28{,}92\%$	$28{,}90\%$.

Fast eben so leicht wie Chlor und Brom, addirt das p-Tritolylstibin auch Jod.

Tröpfelt man daher zu einer ätherischen Lösung desselben alkoholische Jodlösung, bis keine Entfärbung mehr eintritt, so scheidet sich alsbald das

p-Tritolylstibinjodid $(C_6H_4.CH_3)_3\,Sb:J_2$

als schweres Pulver ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren, am besten aus Chloroform, erhält man die Verbindung, wie das Bromid, in kleinen glänzenden Krystallen. Das Jodid hat den Schmelzpunkt 182°—183° (uncorr.) und wird von Chloroform und Benzol ziemlich leicht, von Aether, Alkohol und Petroleumäther dagegen nur schwierig gelöst. Aus Benzol wurde es einmal in ziemlich grossen Krystallen erhalten, die jedoch beim Liegen an der Luft, unter Abgabe von Benzol, sehr bald verwitterten. Zur Jodbestimmung mit Kalk geglüht, gaben 0,5243 gr Subst. 0,3780 gr Ag J.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4.CH_3)_3\,Sb:J_2$	
$J = 39{,}23\%$	$38{,}95\%$.

Beim Krystallisiren des Jodides aus Chloroform hatte sich neben den Krystallen ein schweres, weisses, in Chloroform so gut wie unlösliches Pulver gebildet, welches nach mehrmaligem Auskochen mit Chloroform — zur Entfernung etwa noch anhängenden Jodides — bei 218°—219° — uncorr. — schmolz. Da eine Prüfung Jodgehalt ergab, so war zu vermuthen, dass der Körper ein basisches Jodid — Oxyjodid — von der Zusammensetzung:

$$(C_6H_4.CH_3)_3\,Sb.\begin{matrix}J\\O.H\end{matrix}$$

sei. Entstanden konnte man sich die Verbindung denken

durch allmähliche Einwirkung des im Chloroform enthaltenen Wassers auf das Jodid, welches überhaupt in Lösung grosse Neigung zur Zersetzung hat; alle Lösungen färben sich sehr bald roth.

Eine Jodbestimmung führte zu Zahlen, die obige Annahme bestätigten. Es gaben 0,6455 gr Substanz, mit Kalk geglüht, 0,2779 gr Ag J.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb . \begin{matrix} J \\ O . H \end{matrix}$	
$J = 23{,}63\%$	$23{,}27\%$.

Löst man die Halogenverbindungen in alkoholischem Ammoniak, worin sie in der Wärme ziemlich löslich sind, und leitet Schwefelwasserstoff ein, so werden sie zu p-Tritolylstibin reducirt, welches als weisses Pulver ausfällt. Der Vorgang hierbei lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb Cl_2 + 4 NH_3 + 2 H_2 S = (C_6H_4 . CH_3)_3 Sb + 2 NH_4 Cl + [(NH_4)_2 S + S].$$

Durch salpetersaures Silber wird aus den Lösungen der Halogenverbindungen sofort das Halogensilber gefällt.

Behandelt man die Additionsproducte mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge, so gehen sie in das

p-Tritolylstibinoxyd $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : O$

über. Zur Darstellung dieses Körpers wurde am besten das Bromid in einem Kolben fast ganz in Alkohol gelöst, und darauf concentrirte alkoholische Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Nach kurzem Erhitzen wurde vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand, mit wenig Alkohol in eine Schale gespült, wurde dann so lange in der Wärme mit Wasser behandelt, bis letzteres mit Silbernitrat keine Bromreaction mehr gab.

Das auf solche Weise erhaltene Oxyd stellt nach dem

Trocknen ein fast weisses, amorphes Pulver dar, welches gegen 220° schmilzt. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Petroleumäther. Von Wasser wird es kaum gelöst, von wässeriger Natronlauge wenig. Aus Benzol kann man es in kleinen weissen, nadelförmigen Krystallen erhalten, die jedoch mit Benzol krystallisiren und allmählich verwittern. Die über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

I. 0,2834 gr Subst. gaben 0,1385 gr H_2O und 0,6401 gr CO_2.
II. 0,2661 gr „ „ 0,1245 gr H_2O „ 0,5981 gr CO_2.

Berechnet für $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : O$			Gefunden I.	II.
C_{21}	= 251,37 =	61,62%	61,60%	61,30%
H_{21}	= 21,00 =	5,15%	5,43%	5,20%
Sb	= 119,60 =	—	—	—
O	= 15,96 =	—	—	—
	407,93.			

Wurde die Verbindung in wenig Eisessig gelöst, und liess man denselben ganz allmählich verdunsten, so bildeten sich schöne, fast farblose Krystalle, die bei 168°—169° — uncorr. — schmolzen. Im Röhrchen erhitzt, zersetzten sie sich unter Bildung von Essigsäuredämpfen, und beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Alkohol trat der charakteristische Geruch nach Essigäther auf. Es war somit zu erwarten, dass sich ein essigsaures Salz des Tritolylstibinoxyds gebildet habe. Die Analyse wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt.

I. 0,3259 gr Subst. gaben 0,1532 gr H_2O u. 0,7070 gr CO_2.
II. 0,2416 gr „ „ 0,1168 gr H_2O u. 0,5212 gr CO_2.

In der That stimmen diese Zahlen auf ein basisch essigsaures Salz

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb . \begin{matrix} O . H \\ CH_3 . CO_2 \end{matrix}$$

Berechnet für		Gefunden	
		I.	II.
C_{23} = 275,31	= 58,85%	59,16%	58,84%
H_{25} = 25,00	= 5,34%	5,24%	5,37%
Sb = 119,60	= —	—	—
O_3 = 47,88	= —	—	—
467,79.			

Die Verbindung ist ausser in Eisessig in Chloroform und Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und so gut wie unlöslich in Aether und Petroleumäther. Wässerige Natronlauge wirkt ebenfalls sehr wenig lösend ein.

Mit Ameisensäure auf dieselbe Weise behandelt, bildet das p-Tritolylstibinoxyd das entsprechende ameisensaure Salz, welches in kleinen, warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, jedoch nicht näher untersucht wurde.

Auch in Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich das Oxyd ziemlich leicht, doch wurden krystallisirbare Salze nicht erhalten.

Behandelt man das Oxyd, beispielsweise in alkoholischer Lösung, mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, so bilden sich nach der Gleichung:

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : O + 2\,HCl = (C_6H_4 . CH_3)_3 SbCl_2 + H_2O$$

die respectiven Halogenadditionsproducte und nicht, wie man sonst nach Analogie des basisch essigsauren Salzes erwarten könnte, die Oxyverbindung nach der Gleichung:

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : O + HCl = (C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : \begin{matrix} O . H \\ Cl \end{matrix} .$$

Versetzt man eine alkoholätherische Lösung des Stibins mit einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid, so verschwindet die Farbe des letzteren sofort, indem es zu Kupferchlorür reducirt wird, welches ausfällt, während das gebildete p-Tritolylstibinchlorid in Lösung geht und auskrystallisirt an seinem Schmelzpunkt 156°—157° leicht erkannt wird.

Wurde zu einer kalten Lösung des Stibins in Aether-

Alkohol eine kalte alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid gegeben, so erfolgte sofort ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich in Alkohol, Benzol und Aether schwer, in Chloroform jedoch leicht löste.

Leitete man in eine durch Chloroform und Alkohol bewirkte Lösung des Niederschlages Schwefelwasserstoff, so entstand anfangs eine flockige, gelbröthliche Fällung, welche indess bei weiterem Einleiten und beim Erwärmen sehr bald in schwarzes Quecksilbersulfid überging. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Chloroform und Aether-Alkohol erwies sich das gefällte Schwefelquecksilber als vollkommen rein.

Eine auf diese Weise ausgeführte Bestimmung des Quecksilbers, sowie eine Chlorbestimmung ergaben, dass die vorliegende Verbindung das

p-Tritolylstibinquecksilberchlorid
$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb, HgCl_2$

war.

I. 0,5380 gr Subst. gaben mit Kalk geglüht 0,2340 gr AgCl.
II. 0,4073 gr „ „ 0,1410 gr Hg . S.

	Berechnet für		Gefunden	
			I.	II.
(C_7H_7)	= 272,37 =	—	—	—
Sb	= 119,60 =	—	—	—
Hg	= 199,80 =	30,16%	—	29,84%
Cl_2	= 70,74 =	10,68%	10,75%	—
	662,51.			

Man erhält die Verbindung in kleinen rhombischen Täfelchen, wenn zu einer Lösung derselben in wenig Chloroform Aether hinzugegeben wird. Aus viel kaltem Aether krystallirt der Körper in seide- bis perlmutterglänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen, welche gegen 165° erweichen und gegen 175° unter Zersetzung schmelzen.

Kocht man das Quecksilberchlorid-Additionsproduct mit Alkohol, so zersetzt es sich unter Bildung des bereits von Otto [1])

[1]) Journal f. pr. Ch. [2] 1, 185.

erhaltenen p-Tolylquecksilberchlorids ($C_6H_4.CH_3$) HgCl, welches in Alkohol gelöst bleibt. Aus dem Filtrat auskrystallisirt, wurde es an seinem Schmelzpunkt — 232°—233° — erkannt.

Zur Bestätigung wurde eine Quecksilberbestimmung ausgeführt. 0,4716 gr Subst. lieferten 0,3357 gr HgS.

Berechnet für	Gefunden
Hg = 61,30%	61,36%.

Da sich das p-Tritolylstibinquecksilberchlorid in der Wärme zersetzt, so erhält man das p-Tolylquecksilberchlorid auch direct beim Vermischen einer heissen alkoholischen Sublimatlösung mit einer kochenden ätherischen Lösung des p-Stibins.

Bringt man p-Tritolylstibin mit Jodmethyl zusammen, so löst es sich darin leicht auf, jedoch ohne sich mit demselben zu vereinigen; selbst beim längeren Erhitzen beider im zugeschmolzenen Rohr auf 100° findet keine Bildung einer Stiboniumverbindung statt, wie sich nach dem Verdunsten des Jodmethyls aus dem Schmelzpunkt des Rückstandes ergab, welcher genau mit dem des p-Tritolylstibins übereinstimmt. Erst bei sehr hoher Temperatur, 250°—300°, ging eine Veränderung vor sich. Die entstandenen Producte waren jedoch so wenig einladender Natur, dass von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand genommen wurde.

Von der Idee ausgehend, dass man vielleicht durch Oxydirung des p-Tritolylstibins zu einer Tribenzstibinsäure, analog der bereits dargestellten Tribenzarsinsäure[1]), gelangen könne, wurde das p-Tritolylstibinoxyd mit alkalischer Permanganatlösung digerirt. Jedoch führte der Versuch nicht zu dem erhofften Resultate. Das p-Tritolylstibin respective -oxyd erwies sich als ungemein beständig. Ein weiterer Oxydationsversuch mit Chromsäure in Eisessiglösung hatte ein besseres Ergebniss, jedoch würde das genauere Studium der erhaltenen Producte mehr Zeit und Material beansprucht haben, als mir zur Verfügung stand.

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 208, 14.

IV.

o-Tritolylstibin und Derivate.

Zur Darstellung dieser Verbindung war vor Allem die Beschaffung einer grösseren Menge möglichst reinen o-Monobromtoluols nothwendig. Ich bediente mich dazu eines von Louginine [1]) vor längerer Zeit angegebenen Verfahrens. Louginine geht aus von dem beim Bromiren des Toluols entstehenden Gemische von p- und o-Bromtoluol. Er entfernt zunächst durch mehrfaches Ausfrieren der Flüssigkeit den grössten Theil des in derselben enthaltenen p-Bromtoluols und behandelt dann den mit Petroleumäther verdünnten Rückstand zu wiederholten Malen mit metallischem Natrium.

Es beruht dieses Verfahren auf der Thatsache, dass p-Monobromtoluol schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Natrium unter Bildung von p-Ditolyl zersetzt wird, während die isomere Orthoverbindung bei dieser Temperatur nicht angegriffen wird.

Ich wählte diese Methode, da mir dieselbe grössere Ausbeute zu versprechen schien, als die andere, umständliche Darstellungsweise des Körpers aus Orthotoluidin, einer ebenfalls nur schwierig rein zu beschaffenden Verbindung, und weil mir ausserdem von der Darstellung des p-Monobromtoluols her eine ziemliche Menge Material zur Verfügung stand.

Nach viermaligem Behandeln der Flüssigkeit mit Natrium blieben beim fünften Male die Natriumscheibchen, selbst nach mehrtägigem Stehen, unangegriffen und die Flüssigkeit farblos, ganz wie das Louginine beobachtete.

Eine fractionirte Destillation ergab 500 gr eines Orthobromtoluols vom Siedepunkte 179°—181,5° — uncorr.

Um nun vermittelst des so gewonnenen o-Bromtoluols das entsprechende Stibin zu erhalten, wurde ganz analog wie beim p-Tritolylstibin verfahren. 36 gr Antimonbromür

[1]) Berl. Ber. 4, 516.

und 51 gr des obigen o-Bromtoluols wurden wiederum in der vierfachen Volummenge wasserfreien Benzols gelöst, wobei allmählich eine dunkelblaue Färbung der Flüssigkeit eintrat, und dann letztere mit 50 gr in Scheiben zerschnittenem Natrium versetzt.

Die Reaction verlief hier ohne nennenswerthe Wärmeentwickelung, so dass nicht gekühlt zu werden brauchte.

Nach 4—5 Tagen konnte der Inhalt des Kolbens filtrirt und mit Benzol ausgewaschen werden. Da die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückgebliebene honigartige Masse nicht völlig erstarrte, so wurde sie mit — auf dem Wasserbade abdestillirtem — Petroleumäther behandelt. Bis auf einen geringen flockigen Niederschlag, von welchem abfiltrirt wurde, ging hierbei Alles in Lösung. Aus dem Filtrat krystallisirten nach einiger Zeit lange, feine Nadeln heraus, welche durch Absaugen von der Mutterlauge möglichst befreit wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bestand die Verbindung aus weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, nadelförmigen Krystallen, die den constanten Schmelzpunkt 112°—113° zeigten.

Wurde die alkoholische Mutterlauge dieser Nadeln weiter verdunstet, so erschienen nach längerer Zeit neben den Nadeln kleine derbe Krystalle, welche gegen 75° schmolzen und Brom addirten.

Die über Schwefelsäure getrocknete, bei 112° schmelzende Verbindung wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

I. 0,3074 gr Subst. gaben 0,1550 gr H_2O u. 0,7270 gr CO_2.
II. 0,2090 gr „ „ 0,1060 gr H_2O u. 0,4940 gr CO_2.

Berechnet für $(C_6H_4CH_3)_3Sb$	Gefunden I.	II.
C = 64,13%	64,47%	64,46%
H = 5,36%	5,59%	5,64%.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Aether und Petroleumäther, weniger leicht in Alkohol.

Wenngleich die gefundenen Zahlen auf ein Tritolylstibin passen, so war doch nicht anzunehmen, dass die Ver-

bindung das reine Orthotritolylstibin sei. Es sprach dagegen sowohl die Ausbeute, die nur einen geringen Bruchtheil der Rohausbeute ausmachte, als auch der relativ hohe Schmelzpunkt des Körpers. Es lag vielmehr die Vermuthung näher, dass jene Nadeln nur ein Nebenproduct darstellten, etwa ein Tritolylstibin mit zwei Ortho- und einer Paratolylgruppe, deren Bildung man einer geringen Verunreinigung des angewandten o-Bromtoluols mit p-Bromtoluol zuzuschreiben habe, und somit der erwähnte, gegen 75° schmelzende Körper als das eigentliche Orthotritolylstibin zu betrachten sei.

Da sich diese Verbindung durch Krystallisation aus der Petroleumäther-Mutterlauge nicht gut isoliren liess, weil die Nadeln der isomeren Verbindung immer mit auskrystallisirten, auch ein geeignetes Lösungsmittel zur Trennung nicht zu finden war, so blieb nichts weiter übrig, als die beiden Stibine in ihre Bromide überzuführen und eine Trennung dieser zu versuchen, um dann, durch Reduction derselben, zur reinen Orthoverbindung zu gelangen.

Das Brom, zu der mit Aether verdünnten Mutterlauge zugesetzt, wurde auch sofort lebhaft aufgenommen, und es schied sich ein weisses, fein krystallinisches Pulver ab, welches gegen 190° schmolz. Durch fractionirte Krystallisation aus Aether, unter Zusatz von wenig Benzol, gelang es in der That, aus dieser Substanz zwei verschiedene Körper in kleinen glänzenden Krystallen zu isoliren. Der Schmelzpunkt des einen lag bei 185°—186°, und diese Verbindung löste sich in Aether leichter als die andere, die bei 209° bis 210° schmolz.

Die bei 185° schmelzenden Krystalle wurden zur Brombestimmung mit Aetzkalk geglüht.

0,3661 gr Subst. gaben 0,2500 gr Ag.Br.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4.CH_3)_3Sb:Br_2$	
$Br = 28{,}92\%$	$29{,}06\%$.

Wurde dieses Bromid in alkoholischem Ammoniak gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entstand ein

dichter, voluminöser Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete derselbe feine Nadeln, die sich mit den oben erhaltenen als vollkommen identisch erwiesen — sie schmolzen bei 110°—111° — und mit Brom behandelt wieder das bei 185° schmelzende Bromid gaben.

A. Reese[1]) erhielt durch Einwirkung von Brom auf das von ihm dargestellte, oben erwähnte[2]), harzartige Stibin ein Bromid vom Schmelzpunkt 188°. Dieses ist offenbar mit dem vorliegenden Bromid identisch, und die Uebereinstimmung der beiden Verbindungen spricht ebenfalls dafür, dass sie von einem Orthoparatolylstibin abstammen.

Eine Brombestimmung der bei 209° schmelzenden Verbindung ergab 29,10% Brom, berechnet 28,92%.

Es war zu erwarten, dass dieser Körper das Bromid des Orthotritolylstibins sei.

Wirklich entstand denn auch bei der Reduction desselben mit Schwefelwasserstoff ein sich theilweise ölig abscheidender Körper, der nach dem Abwaschen mit Wasser und mehrmaligem Umkrystallisiren aus viel Alkohol in kleinen glänzenden und durchsichtigen Krystallen erhalten wurde. Dieselben schmolzen bei 79°—80° und lieferten mit Brom behandelt wieder das bei 209° schmelzende Bromid.

Eine Verbrennung der Substanz und eine Antimonbestimmung ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2208 gr Subst. gaben 0,1040 gr H_2O u. 0,5170 gr CO_2.
II. 0,2606 gr „ „ 0,1394 gr Sb_2S_3 „ 0,09995 gr Sb_2O_4.

Berechnet für $(C_6H_4CH_3)_3Sb$	Gefunden I.	II.
C = 64,13%	63,86%	—
H = 5,36%	5,23%	—
Sb = 30,51%	—	30,27%
100,00.		

Das o-Tritolylstibin löst sich in Chloroform, Benzol, Aether und Petroleumäther sehr leicht, schwieriger in

[1]) Inauguraldissertation. Freiburg 1885. [2]) S. pag. 7.

Alkohol. Am besten erhält man es aus letzterem krystallisirt, doch darf man die Lösung nicht zu concentrirt nehmen, da die Verbindung Neigung hat, sich ölig abzuscheiden. Der Körper zeigt in seinem ganzen Verhalten grosse Uebereinstimmung mit der isomeren Paraverbindung. Mit den Halogenen bildet er ebenfalls gut krystallisirende Additionsproducte.

o-Tritolylstibinchlorid $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:Cl_2$

krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in schönen, schneeweissen, derben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 178°—179° liegt.

0,3600 gr Subst. gaben 0,2234 gr AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4.CH_3)_3Sb:Cl_2$	
$Cl = 15,29\%$	15,34%.

Die Lösungsverhältnisse sind fast genau dieselben, wie bei der entsprechenden Paraverbindung.

o-Tritolylstibinbromid $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:Br_2$

bildet kleine glänzende Krystalle, die, wie oben bemerkt, bei 209°—210° schmelzen. Das Bromid ist in Chloroform sowie in Benzol leicht löslich, schwer in Aether, Alkohol und Petroleumäther.

o-Tritolylstibinjodid $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:J_2$

wurde durch Zusatz einer alkoholischen Jodlösung zu einer ätherischen Lösung des Orthostibins als fein krystallinisches Pulver von schwach gelblicher Farbe erhalten. Es schmolz bei 174°—175°, wobei es sich unter Rothfärbung zersetzte.

Es zeigt noch grössere Neigung, als das p-Tritolylstibinjodid, sich in seinen Lösungen zu zersetzen.

0,2695 gr Subst. gaben 0,1945 gr AgJ.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4CH_3)_3Sb:J_2$	
$J = 39,23\%$	39,04%.

o-Tritolylstibinoxyd $(C_6H_4.CH_3)_3Sb.O$

auf dieselbe Weise dargestellt, wie die isomere Paraverbindung, bildet, wie diese, ein amorphes, weisses Pulver. Auch schmilzt es, wie diese, gegen 220°, löst sich leicht in Essigsäure etc., so dass man es von dem p-Tritolylstibinoxyd nur dadurch unterscheiden kann, dass man es, beispielsweise durch Kochen mit einem Halogenwasserstoff, in das respective Additionsproduct überführt.

0,1740 gr Subst. gaben 0,0840 gr H_2O u. 0,3915 gr CO_2.

Berechnet für $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:O$	Gefunden
C = 61,62%	61,36%
H = 5,15%	5,36%.

Wenn nun auch die grösste Wahrscheinlichkeit dafür vorlag, dass, wie oben angenommen, die bei 79°—80° schmelzende Verbindung das reine Orthotritolylstibin darstellt, so war doch ein positiver Beweis dafür noch nicht erbracht.

Zur Entscheidung dieser Frage überlegte ich Folgendes:

Das p-Tritolylstibin bildet, wie oben gezeigt, mit Quecksilberchlorid das Additionsproduct $(C_6H_4.CH_3)_3Sb, HgCl_2$, welches sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von p-Tolylquecksilberchlorid zersetzt. Liess sich nun auch vom Orthotritolylstibin das Additionsproduct darstellen, so war zu erwarten, dass sich dieses auf analoge Weise unter Bildung von Orthotolylquecksilberchlorid spalten würde. Letzteren Körper konnte ich aber leicht aus reinem Orthoquecksilberditolyl, welches mir zur Verfügung stand, erhalten.

Waren sodann die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Tolylquecksilberchloride identisch, so konnte wohl kein Zweifel mehr obwalten, dass die bei 78°—79° schmelzende Verbindung Orthotritolylstibin sei. Zur Darstellung des

o-Tolylquecksilberchlorides $(C_6H_4.CH_3)HgCl$

wurden einige Krystalle des bei 107° schmelzenden Queck-

silberditolyls in Aether gelöst und mit ätherischer Quecksilberchloridlösung versetzt:

$$(C_6H_4 . CH_3)_2 Hg + HgCl_2 = 2 (C_6H_4 . CH_3) HgCl.$$

Es schied sich alsbald ein weisses, krystallinisches Pulver aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, ganz feine, weisse Nädelchen vom constanten Schmelzpunkt 145°—146° bildete.

0,5149 gr Subst. gaben 0,2304 gr AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3) HgCl$	
$Cl = 10,85\%$	11,06%.

Die Verbindung sublimirt unter theilweiser Zersetzung und ist in Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol sowie in Benzol, schwer in Aether und Petroleumäther. Durch Schwefelwasserstoff wird beim Erwärmen der alkoholischen Lösung Quecksilbersulfid gefällt.

o-Tritolylstibinquecksilberchlorid
$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb, HgCl_2$

wird leicht analog der isomeren Paraverbindung erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seideglänzenden Blättchen, ähnlich wie das p-Tolylquecksilberchlorid, und löst sich in Chloroform leicht, in Alkohol, Aether, sowie in Petroleumäther schwer. Die Verbindung erweicht gegen 125° und schmilzt unter Zersetzung gegen 135°. Gegen Schwefelwasserstoff verhält sich der Körper wie die isomere Paraverbindung, weshalb die Quecksilberbestimmung wie dort ausgeführt wurde.

0,2357 gr Subst. gaben 0,0832 gr HgS.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : HgCl_2$	
$Hg = 30,16\%$	30,43%.

Wider alles Erwarten trat jedoch beim Kochen mit Alkohol die vermuthete Zersetzung des Körpers unter Bildung von o-Tolylquecksilberchlorid nicht ein.

Die Verbindung zeigte sich vielmehr, im Gegensatz zu ihren Isomeren, so beständig, dass selbst längeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 250° keine Spaltung zur Folge hatte, wie sich aus dem unveränderten Schmelzpunkt der auskrystallisirten Verbindung ergab.

Es ist demnach zwar nicht vollgültig darüber entschieden, welcher der beiden bei der Reaction entstandenen Körper das Orthotritolylstibin ist, aber aus den schon oben ausgeführten Gründen kann man wohl mit ziemlicher Gewissheit den bei 79°—80° schmelzenden als die Orthoverbindung betrachten.

Dass die früher analysirten und als Orthoparatritolylstibin bezeichneten Nadeln wirklich eine bestimmte Verbindung und kein Gemenge sind, geht wohl schon daraus hervor, dass sich der Körper, wie schon oben gezeigt, aus seinem Bromid durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in unveränderter Eigenschaft wiedergewinnen lässt.

Ein weiterer Beweis dafür ist die Existenz des:

o-p-Tritolylstibinquecksilberchlorides
$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb, HgCl_2$.

Dasselbe wurde, wie die beiden entsprechenden isomeren Verbindungen, durch Vermischen einer ätherischen Lösung der Nadeln mit alkoholischem Quecksilberchlorid als weisser Niederschlag erhalten. Aus Alkohol krystallisirte der Körper in kleinen, feinen Nädelchen, die bei 164°—165° unter Zersetzung schmelzen und in Aether, Alkohol und Benzol schwer löslich sind, etwas leichter in Chloroform. Die Verbindung theilt mit dem Orthotritolylstibinquecksilberchlorid die Eigenschaft, sich beim Erhitzen mit Alkohol nicht zu zersetzen. Durch Schwefelwasserstoff wird beim Erwärmen Quecksilbersulfid gefällt.

0,2909 gr Subst. gaben 0,1015 gr HgS.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : HgCl_2$	
$Hg = 30,16\%$	$30,08\%$.

Auch die Bildung des Chlorides und Jodides der o-p-

Verbindung wurde constatirt, doch konnten diese Derivate aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht werden. Aus demselben Grunde musste auch leider eine Untersuchung der Einwirkung von Jodmethyl auf das Orthotritolylstibin, sowie des Verhaltens der Orthoverbindung gegen oxydirende Substanzen unterbleiben.

V.

m-Tritolylstibin und Derivate.

Das zur Darstellung der Metaverbindung verwandte m-Monobromtoluol siedete bei 181,5°—183° und war auf die von Wroblevsky[1]) angegebene Weise erhalten worden, indem man das aus käuflichem Toluidin durch Kochen mit Eisessig gebildete Gemisch von Ortho- und Paraacettoluidin bromirte und darauf die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzte.

Nach Zusatz der Natriumscheibchen zu der in Benzol gelösten Mischung von Antimonbromür und m-Bromtoluol trat auch hier, wie bei der Darstellung des p-Tritolylstibins, eine von starker Wärmeentwickelung begleitete Reaction ein, die den Inhalt des Kolbens zum Sieden brachte, so dass während der ersten Zeit gut gekühlt werden musste. Nach drei Tagen konnte die Flüssigkeit auf die bereits bekannte Weise weiter behandelt werden.

Beim Erkalten war der Destillationsrückstand zu einer etwas bräunlich gefärbten Krystallmasse erstarrt, die 65 % der theoretischen Ausbeute betrug. Aus viel Alkohol wurde die Verbindung in fächerartig gruppirten, wenig gefärbten und ziemlich grossen Krystallen erhalten, die den Schmelzpunkt 67°—68° zeigten. Besonders gut krystallisirt das Metastibin aus Petroleumäther, doch liessen sich die Krystalle leider nicht in einer zur Messung geeigneten Beschaffenheit aus der Mutterlauge entfernen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

[1]) Ann. Ch. Ph. 168, 153.

I. 0,2564 gr Subst. gaben 0,1249 gr H_2O u. 0,6034 gr CO_2.
II. 0,2247 gr „ „ 0,1123 gr H_2O u. 0,5280 gr CO_2.
III. 0,2023 gr „ „ 0,1160 gr Sb_2S_3 u. 0,0610 gr Sb_2O_4.

Berechnet für $(C_6H_4.CH_3)_3Sb$	Gefunden I.	II.	III.
C = 64,13%	64,18%	64,09%	—
H = 5,36%	5,41%	5,55%	—
Sb = 30,51%	—	—	30,17%
100,00.			

Das Metatritolylstibin löst sich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht, etwas schwieriger in Alkohol und Petroleumäther.

Das specifische Gewicht wurde, wie bei der Paraverbindung, mittelst eines Pyknometers bestimmt.

Bestimmung I ergab 1,3969 bei 15,8°.
„ II „ 1,3953 „ 15,6°.

Im Mittel beträgt also das specifische Gewicht der Verbindung 1,3957° gegen Wasser von + 4° C.

Wie seine Isomeren, vereinigt sich das Metatritolylstibin mit den Halogenen zu krystallisirenden Additionsproducten. Das

m-Tritolylstibinchlorid $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:Cl_2$

schmilzt bei 137°—138° und krystallisirt aus Aether, dem etwas Alkohol zugefügt ist, in farblosen, kurzen und ziemlich dicken Nadeln. Es ist in Benzol, Aether und Chloroform zerfliesslich leicht löslich, in Alkohol sowie in Eisessig schwieriger, sehr schwer in Petroleumäther. Namentlich durch die Leichtlöslichkeit in Aether unterscheidet sich diese — sowie auch die folgende — Verbindung charakteristisch von der entsprechenden Para- und Orthoverbindung.

0,5079 gr Subst. gaben 0,3172 gr AgCl.

Berechnet für $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:Cl_2$	Gefunden
Cl = 15,29%	15,44%.

m-Tritolylstibinbromid $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : Br_2$,

krystallisirt aus Aether in glänzenden, nur wenig gefärbten Krystallen, welche bei 113° schmelzen und sich in Chloroform zerfliesslich leicht lösen. Aether, Benzol und Eisessig lösen das Bromid ziemlich leicht, Petroleumäther löst es sehr schwer.

0,3425 gr Subst. gaben 0,2319 gr $AgBr_2$.

Berechnet	Gefunden
Br = 28,92%	28,81%.

m-Tritolylstibinjodid $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : J_2$,

wie die isomere Paraverbindung dargestellt, wurde als weisses Pulver erhalten, welches in Chloroform und Benzol zerfliesslich leicht löslich ist, leicht in Aether und Alkohol, während es von Petroleumäther sehr schwer in Lösung gebracht wird. Man kann die Verbindung nur schwierig krystallisirt erhalten, da sich alle ihre Lösungen sehr bald unter Rothfärbung zersetzen.

Am besten gelingt die Krystallisation noch aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumäther. Die stark gefärbten Krystalle wurden mit Alkohol-Chloroform mehrmals abgewaschen, wodurch sie fast farblos wurden. Sie schmolzen unter Rothfärbung bei 138°—139°.

0,4066 gr Subst. gaben 0,2940 gr AgJ.

Berechnet	Gefunden
J = 39,23%	39,07%.

Während die Halogenadditionsproducte des p- und o-Tritolylstibins in alkoholischem Ammoniak gelöst, und, mit Schwefelwasserstoff behandelt, zu p- resp. o-Tritolylstibin reducirt werden, zeigen die isomeren Metaverbindungen ein vollkommen anderes Verhalten. Dieselben spalten die Halogene ab und gehen unter Aufnahme von einem Atom Schwefel nach der Gleichung:

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : Cl_2 + H_2S = (C_6H_4 . CH_3)_3 Sb S + 2 H Cl$$

über in das

m-Tritolylstibinsulfid $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:S$,

welches sofort als weisses, dichtes Pulver gefällt wird. Dasselbe wurde mit Alkohol abgewaschen und in Benzol, unter Zusatz von etwas Alkohol, gelöst. Aus dieser Mischung krystallisirte es in schönen, diamantglänzenden, nadelartigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 162°—163°. Benzol und Chloroform lösen das Sulfid leicht auf. In Eisessig ist es schwieriger löslich, sehr schwer in Aether, Alkohol und Petroleumäther.

Der Schwefel wurde durch Erhitzen mit Bromwasser auf etwa 150° im zugeschmolzenen Rohr oxydirt und als schwefelsaures Baryum gewogen.

0,4334 gr Subst. gaben 0,2376 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:S$	Gefunden
$S = 7{,}54\%$	$7{,}54\%$.

Bringt man zu einer Lösung des Sulfides in Chloroform Chlor, Brom oder Jod, so wird der Schwefel sofort abgespalten und es bilden sich die Halogenadditionsproducte zurück.

m-Tritolylstibinoxyd $(C_6H_4.CH_3)_3Sb:O$

entsteht, wie die p-Verbindung, am besten durch Behandeln des Bromides mit alkoholischer Kalilauge und bildet ein gelblich-weisses, amorphes Pulver, welches gegen 185° erweicht und gegen 210° durchsichtig wird. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, in wässeriger Natronlauge, sowie in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether wenig löslich. Mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

I. 0,1971 gr Subst. gaben 0,0905 gr H_2O u. 0,4478 gr CO_2.
II. 0,1885 gr „ „ 0[1]) gr H_2O u. 0,4268 gr CO_2.

Berechnet für $(C_6H_4CH_3)_3Sb:O$	Gefunden I.	Gefunden II.
$C = 61{,}62\%$	$69{,}95\%$	$61{,}75\%$
$H = 5{,}15\%$	$5{,}10\%$	—[1])

[1]) Die Wasserbestimmung ging verloren.

Das

Basisch essigs. m-Tritolylstibinoxyd

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : \begin{matrix} OH \\ CH_3COO \end{matrix}$$

krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, derben Krystallen, die bei 142°—143° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Benzol und Chloroform sehr leicht, etwas schwieriger in Aether, Eisessig sowie in Alkohol, dagegen ist sie in Petroleumäther fast unlöslich.

0,1921 gr Subst. gaben 0,0923 gr H_2O u. 0,4141 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden
C = 58,85%	58,79%
H = 5,34%	5,34%.

m-Tritolylstibinquecksilberchlorid

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb, HgCl_2$$

bildet sich wie die entsprechenden isomeren Verbindungen, und stellt einen pulverig krystallinischen Niederschlag dar, welcher in Aether, Alkohol, Benzol und Petroleumäther schwer, in Chloroform dagegen leicht löslich ist. Es erweicht der Körper gegen 100° und schmilzt unter Zersetzung gegen 140°.

0,2550 gr Subst. gaben 0,0885 gr HgS.

Berechnet	Gefunden
Hg = 30,16%	29,92%.

Im Gegensatz zu der entsprechenden Orthoverbindung, und in Uebereinstimmung mit der Paraverbindung zersetzt sich das m-Tritolylstibinquecksilberchlorid mit Alkohol gekocht unter Abspaltung des

m-Tolylquecksilberchlorids $(C_6H_4 . CH_3)HgCl$,

welches aus Alkohol in feinen, weissen, verfilzten Nädelchen krystallisirt, die bei 159°—160° schmelzen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine erwärmten Lösungen wird das Quecksilber quantitativ gefällt, wie bei der p- und o-Verbindung.

I. 0,2823 gr Subst. gaben 0,2005 gr Hg S.
II. 0,4668 gr „ „ 0,2075 gr Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_6H_4 . CH_3) HgCl$	I.	II.
$Hg = 61{,}30\%$	$61{,}23\%$	—
$Cl = 10{,}85\%$	—	$10{,}99\%$.

Vorsichtig erhitzt, sublimirt die Verbindung ohne Zersetzung. In Chloroform und Benzol ist sie leicht löslich, schwerer in Alkohol.

Zum Schluss seien noch die Eigenschaften der von mir neu dargestellten Verbindungen auf umstehend folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

VI. Tritolylstibin.

Derivate.	Para-	Ortho-	Ortho-Para-	Meta-
Tritolylstibin	schmilzt bei 127°—128°	schmilzt bei 79°—80°	schmilzt bei 112°—113°	schmilzt bei 67°—68°
Chlorid $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : Cl_2$	schmilzt bei 156°—157°	schmilzt bei 178°—179°	nicht dargestellt	schmilzt bei 137°—138°
Bromid $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : Br_2$	schmilzt bei 233°—234°	schmilzt bei 209°—210°	schmilzt bei 185°—186°	schmilzt bei 113°
Jodid $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : J_2$	schmilzt bei 182°—183°	schmilzt bei 174°—175°	nicht dargestellt	schmilzt bei 138°—139°
Basisches Jodid $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : \begin{matrix} J \\ O . H \end{matrix}$	schmilzt bei 218°—219°	bildete sich nicht	nicht dargestellt	bildete sich nicht
	werden durch H_2S in alkohol-ammoniakalischer Lösung zu Stibin reducirt.	werden durch H_2S in alkohol-ammoniakalischer Lösung zu Stibin reducirt.	werden durch H_2S in alkohol-ammoniakalischer Lösung zu Stibin reducirt.	werden durch H_2S in alkohol ammoniakalischer Lösung in Sulfid übergeführt.
Sulfid $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : S$	bildete sich nicht	bildete sich nicht	bildete sich nicht	schmilzt bei 162°—163°
Oxyd $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : O$	schmilzt gegen 220°	schmilzt gegen 220°	nicht dargestellt	erweicht gegen 185° schmilzt gegen 210°
Basisch essigs. Salz $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : \begin{matrix} O . H \\ CH_3 CO_2 \end{matrix}$	schmilzt bei 168°—169°	nicht dargestellt	nicht dargestellt	schmilzt bei 142°—143°
Quecksilberchlorid-Additionsproduct $(C_6H_4 . CH_3)_3 Sb : Hg Cl_2$	erweicht gegen 165°, schmilzt gegen 175°. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol zu:	erweicht gegen 125°, schmilzt gegen 135°, beim Kochen mit Alkohol keine Zersetzung	schmilzt bei 164°—165°. Beim Kochen mit Alkohol tritt keine Zersetzung ein.	erweicht gegen 100°, schmilzt gegen 140°, zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol zu:
Tolylquecksilberchlorid $(C_6H_4 . CH_3) Hg Cl$	schmilzt bei 232°—233°	schmilzt bei 145°—146° Aus Orthoquecksilberditolyl	Es bildete sich weder die Ortho- noch die Paraverbindung	schmilzt bei 159°—160°